

JJ

AB

TK 38.193

KFKI-71-36



Serfőző G.
Várhegyi Gy.
Tompá K.

TIMFÖLDHIDRÁTOK VIZSGÁLATA
MAGMÁGNESES REZONANCIA MÓDSZERREL

Hungarian Academy of Sciences

CENTRAL
RESEARCH
INSTITUTE FOR
PHYSICS

BUDAPEST

TIMFÖLDHIDRÁTOK VIZSGÁLATA MAGMÁGNESES REZONANCIA MÓDSZERREL

Irta

Serfőző Gusztáv

MTA Központi Fizikai Kutató Intézet

Várhegyi Győző

Fémipari Kutató Intézet

és

Tompa Kálmán

MTA Központi Fizikai Kutató Intézet

ÖSSZEFOGLALÁS

Néhány aluminiumhidroxid polikristály MMR spektrumát vizsgáltuk proton magokon $173...273\text{ K}^{\circ}$ tartományban. Az abszorpciós jel második momentumának vizsgálata információt ad a hidrogén atomok helyzetére a kristályrácsban. Megállapítottuk, hogy az ajkai aluminiumhidroxidok kristályszerkezetében a protonok elhelyezkedése különbözik a Kroon és Glemser által meghatározott ideális kristályszerkezettől.

РЕЗЮМЕ

Были исследованы спектры ЯМР на протонах в поликристаллических образцах из некоторых гидроокисей алюминия в температурном диапазоне $173...273^{\circ}\text{K}$. С помощью второго момента абсорбционной линии определили расположение протонов в кристаллической решетке. Кристаллическая структура гидроокисей алюминия, полученных в г. Айка, отличается от идеальной структуры, определенной Крооном и Глемсером, расположением протонов.

ABSTRACT

The broad-line proton magnetic resonance spectra of polycrystalline samples of some aluminium hydroxides have been investigated in the temperature range $173^{\circ}-273^{\circ}\text{K}$. From the second moment of the absorption line information may be obtained about the positions of the protons in the crystal lattice. The crystal structure of aluminium hydroxides from Ajka differs from the ideal structure /determined by Kroon and Glemser/ in the positions of the protons.

BEVEZETÉS

Az alumíniumhidroxidok kristályszerkezetének fő jellemzői röntgendiffrakciós elemzések alapján ismertek. A hidrogén atomok helyzetének megállapítása csak infravörös spektroszkópiai, neutrondiffrakciós, mágneses rezonancia /továbbiakban MMR/ módszerekkel lehetséges. Minthogy a timföldgyártásban az alumíniumhidroxid pontos szerkezetének ismerete alapján a kikeverési folyamatot optimalizálni, az előállított timföld minőségét emelni lehetne, az ilyen irányú vizsgálatok ipari szempontból jelentősek.

Az alumíniumhidroxid, illetve kis hőmérsékleten előállított bomlástermékeinek MMR spektrumát vizsgáltuk meg. A hidrogén magokon mért spektrumok kiértékelésekor információt nyertünk a H_2O és $\text{H}\dots\text{OH}$ szerkezetekre vonatkozóan.

AZ MMR MÉRÉSI MÓDSZER

1. MMR_jelalak

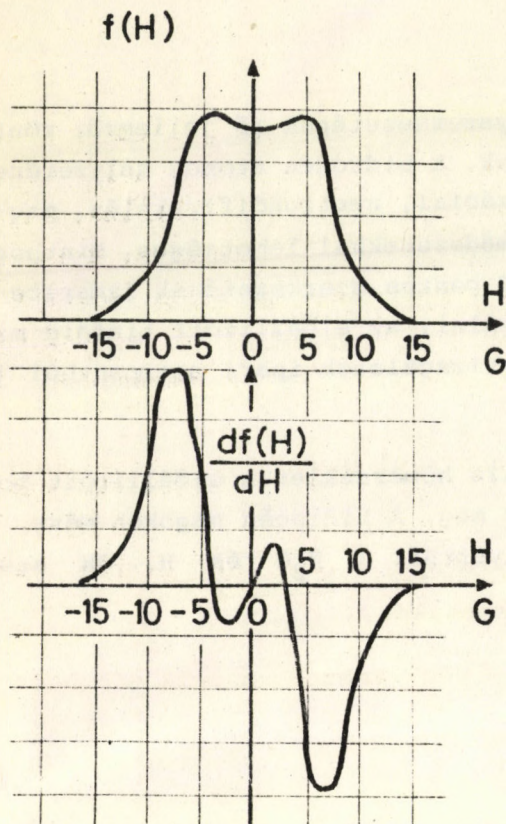
Az MMR spektrum a rezonáns mag környezetében elhelyezkedő, mágneses momentummal rendelkező szomszédok /jelen esetben ^1H magok/ elhelyezkedésétől függ. A H_2O és $\text{H}\dots\text{OH}$ rendszerekre jellemző, hogy az ^1H magok párokban rendeződnek, a páron belüli H-H távolság jóval kisebb, mint a párok közötti. Az ilyen, ún. "kétspinrendszerek" esetén az MMR spektrum alakját főleg a két szomszédos ^1H elhelyezkedése, azok egymástól való távolsága határozza meg, és a távolabbi ^1H magok járuléka csak kis korrekciót ad. A szomszéd hatására a rezonáns atommag az alkalmazott külső mágneses téren kívül

$$H_{\text{lok}} = \pm \frac{3}{2} \mu \cdot r^{-3} \cdot r^{-3} (\cos^2 \theta - 1)$$

nagyságu teret érez, ahol μ a szomszéd atommag mágneses momentuma, r a szomszédok közötti távolság és θ két atommagot összekötő vektor és a külső mágneses tér által bezárt szög.

A +, illetve - előjel, amely a spektrum két vonalra való felhasadását eredményezi, a szomszédos atommag mágneses momentumának a külső

mágneses tér irányához viszonyított párhuzamos, illetve antiparallel beállítását jelzi. Porminták esetén az összes lehetséges szögre átlagolni kell, és az átlagolás az 1. ábrán látható jelalakhoz vezet. Mivel a lokális tér kifejezésében r^{-3} -faktor szerepel, a párok közötti távolság különböző volta a H_2O és $H...OH$ rendszerre jellemző spektrum lényeges különbségéhez vezet. Az 1. ábrán látható egy - csak kristályvizet tartalmazó - kristályban lévő 1H magon mért MMR jel alakja, amelyet alacsony hőmérsékleten vettek fel a kristályviz-molekulák termikus mozgásainak leállítására céljából.



1. ábra

Termikus mozgást nem végző kristályviz MMR spektruma

csoportok elhelyezkedésétől függ.

Ha a vizsgált anyagmintákban H_2O és OH csoportok is jelen vannak, akkor az MMR spektrum a két komponens spektrumából képezhető.

$$F/H = W_1 f_1(H) + (1 - W_1) f_2(H)$$

ahol W_1 a H_2O -ban lévő magok előfordulása.

2. A rezonanciajeli paraméterei

Az MMR spektrum alakjának közvetlen számítása csak néhány speciális esetben lehetséges, ezért a spektrumot olyan paraméterekkel jellemezzük.

Abban az esetben, ha az anyagmintában csak hidroxil csoportok vannak, a spektrum alakja, szélessége és második momentuma az $-OH$

zúk, amelyek elméletileg is, kísérletileg is meghatározhatók.

a/ Az $f(H)$ alakfüggvénnyel leírt rezonanciajel n -edik momentuma

$$M_n = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} f(H) (H - \langle H \rangle)^n dH}{\int_{-\infty}^{\infty} f(H) dH} \quad [\text{gauss}^n]$$

ahol $\langle H \rangle$ a mágneses tér várható értéke.

A páratlan momentumok eltűnnek, mivel $f(H)$ páros függvény, és a leggyakrabban az $n = 2$ értékhez tartozó második momentum használatos.

b/ A rezonanciajel könnyebben kiértékelhető, de kevesebb információt tartalmazó paramétere a jelszélesség. Az irodalomban többféle definíciója terjedt el:

ΔH félértékszélesség, a rezonanciajel gauss egységekben mért szélessége az $f(H) = \frac{1}{2} f(\langle H \rangle)$ intenzitásnál.

δH a kísérletileg meghatározott első derivált maximális és minimális értékéhez tartozó térerősségkülönbség.

$\overline{\Delta H}^{2^{1/2}}$ az átlagos jelszélesség, azaz a második momentum négyzetgyöke.

AZ IRODALMI ADATOK ÁTTEKINTÉSE

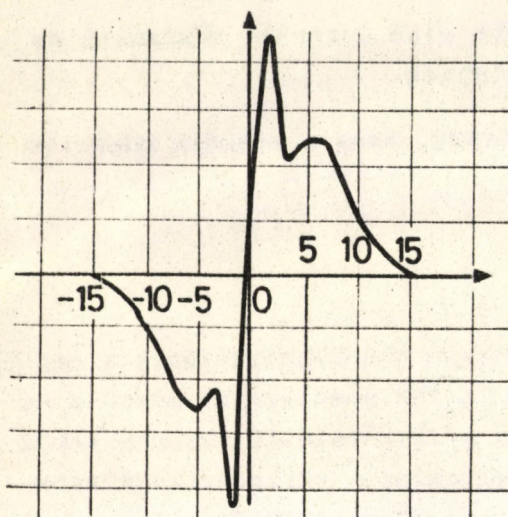
Gibbsitben és böhmitben lévő hidrogén magok helyzetének a meghatározásával Kroon és Glemser foglalkozott. A PMR spektrumjel második momentumának megméréséből, a mért értékek és a feltételezett szerkezetből számított értékek összehasonlítása után, valamint a röntgenvizsgálatok alapján fontos következtetéseket vontak le az alumíniumhidroxid szerkezetére vonatkozóan [3, 4].

A gibbsit-rácsban az alumínium atomok két oxigén atomréteg között helyezkednek el, úgy, hogy az oxigén atomok az alumínium atomokat oktaéderez szimmetriában veszik körül. A rétegek AB-BA-AB-BA... sorrendben következnek egymás után. Egy lehetséges modell az 5/a. ábrán látható. Azonos rétegben lévő oxigén atomok a síkot egyenlő oldalú háromszögekből álló hálóval fedik le. Két szembenálló réteg között a kapcsolatot a hidrogén atomok létesítik, úgy, hogy egy háromszögoldalnyira felettük lévő oxigén atom felé irányulnak. Az 5/a. ábrán fent az egy nyíllal jelölt helyen az O-H kötés felfelé irányul, a két nyílnál pedig lefelé. Az O-H atomok távolsága 0,96 Å.

Sajnos a cikkből nem derül ki, hogy a mért hidrargillit természetes vagy mesterséges volt-e.

A böhmit rácsszerkezetében /5/b. ábra/ az O-H kötések cikk-cakkos láncot alkotnak a két oxigénréteg között. PMR mérésekből azonban nem dönthető el, hogy az egymás után következő láncban az O-H kötések párhuzamosak-e vagy antiparallel állásuak. Holm a PMR mérések kiértékelésénél a rácsrezgések hatását is figyelembe vette és számításaiból valószínűnek látszik, hogy a böhmitben az O-H kötések antiparallel állásuak. Az O-H kötésekben az atomok távolsága 0.98 \AA . Holm megmérte a második momentum hőmérsékletfüggését is, -100 C° hőmérsékletig nem talált változást [4].

Kroon [3] és Holm [4] mérési eredményeit a II. táblázatban találhatjuk meg. Kroon közölte az általa mért böhmit PMR jelalakját is, ez összehasonlítás céljából a 2. ábrán látható.



2. ábra

Böhmit MMR spektruma ^1H magon [3].
Modulációs amplitudó 2 G.

2. Anyagminta

Az ajkai eredetű aluminiumhidroxid 40-60 μ szemcsefrakcióján 110 C° hőmérsékleten végzett szárítás után, illetve különböző hőmérsékletű izzitással előállított bomlásterméken végeztük el a PMR méréseket. Az anyagminták jelölése az I. táblázatban látható.

Busing és Levy neutrondiffrakciós módszerrel vizsgálták a diaszpor szerkezetét. Meghatározták az oxigén és hidrogén atomok helyzetét és megállapították a hidrogén kötések létezését. Az O-H távolságra 0.99 \AA értéket kaptak [8].

MÉRÉSI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

Mérési eredmények

1. Mérési módszer

Az aluminiumhidroxidok PMR méréseit a [9]-ben leírt szélesjelű MMR spektrométeren végeztük el. A spektrumokat 4500 G erősségű mágneses térben vettük fel, a modulációs tér 0,5 G amplitudójú, 280 Hz frekvenciájú volt.

I. táblázat

Anyag neve	Képlet	Keskeny jel szélessége H_1 [Gauss]	Nagy jel szélessége H_1 [Gauss]	Számolt M_2 [Gauss ²]	Mért M_2 [Gauss ²]	Abszorbeált viz. [mol. %]
Gibbsit	$Al_2O_3 \cdot 3,01 \cdot H_2O$	2	14,3	26	$26,5 \pm 1,2$	0,8
Bayerit	$Al_2O_3 \cdot 3,18 \cdot H_2O$	2,6	11.7	-	18.8 ± 1.0	6
Böhmit	$Al_2O_3 \cdot 1,06 \cdot H_2O$	2,6	10.5	19.0	18.2 ± 1.0	6

3. Mérések szobahőmérsékleten

PMR jelet csak a N^o 1...N^o 4 anyagmintákon találtunk, a N^o 5...N^o 8 jelűeken nem. A jelek a 3. ábrán láthatók. A jelek egy szélesebb és egy keskeny jelből tevődnek össze. A keskeny jel szélességét a modulációs amplitudó határozza meg.

A csucstól-csucsig mért jelszélesség és a második momentum értékek az I. táblázatban találhatóak meg. A keskeny jelnek a nagysága a N^o-I-től a N^o 4-ig nő.

4. Mérések alacsony hőmérsékleten

A N^o1 és N^o4 számú anyagminták PMR jeleit szobahőmérséklet és -100 °C között több helyen felvettük. -100 °C hőmérsékleten a keskeny jel eltűnt és -30 °C körül jelent meg újból. A viztúlhűtés-jelenség elkerülése végett a mintákat először -100 °C-ra hűtöttük le, majd a méréseket a hőmérséklet fokozatos emelése útján elért értéknél végeztük el. A hőmérséklet-csökkenés függvényében a második momentum kismértékű emelkedését tapasztaltuk. A mérési eredményeket a I. táblázatban láthatjuk. A jelalakok a 4. ábrán vannak.

5. Ellenőrző mérés

Ellenőrzés céljából megmértük egy szovjet üzemi eredetű böhmít második momentumát, jelszélességét és jelalakját.

A következő adatokat kaptuk:

$$M_2 = 16,5 \pm 0,5 \text{ G}^2 \quad \delta H = 10,5 \text{ G} .$$

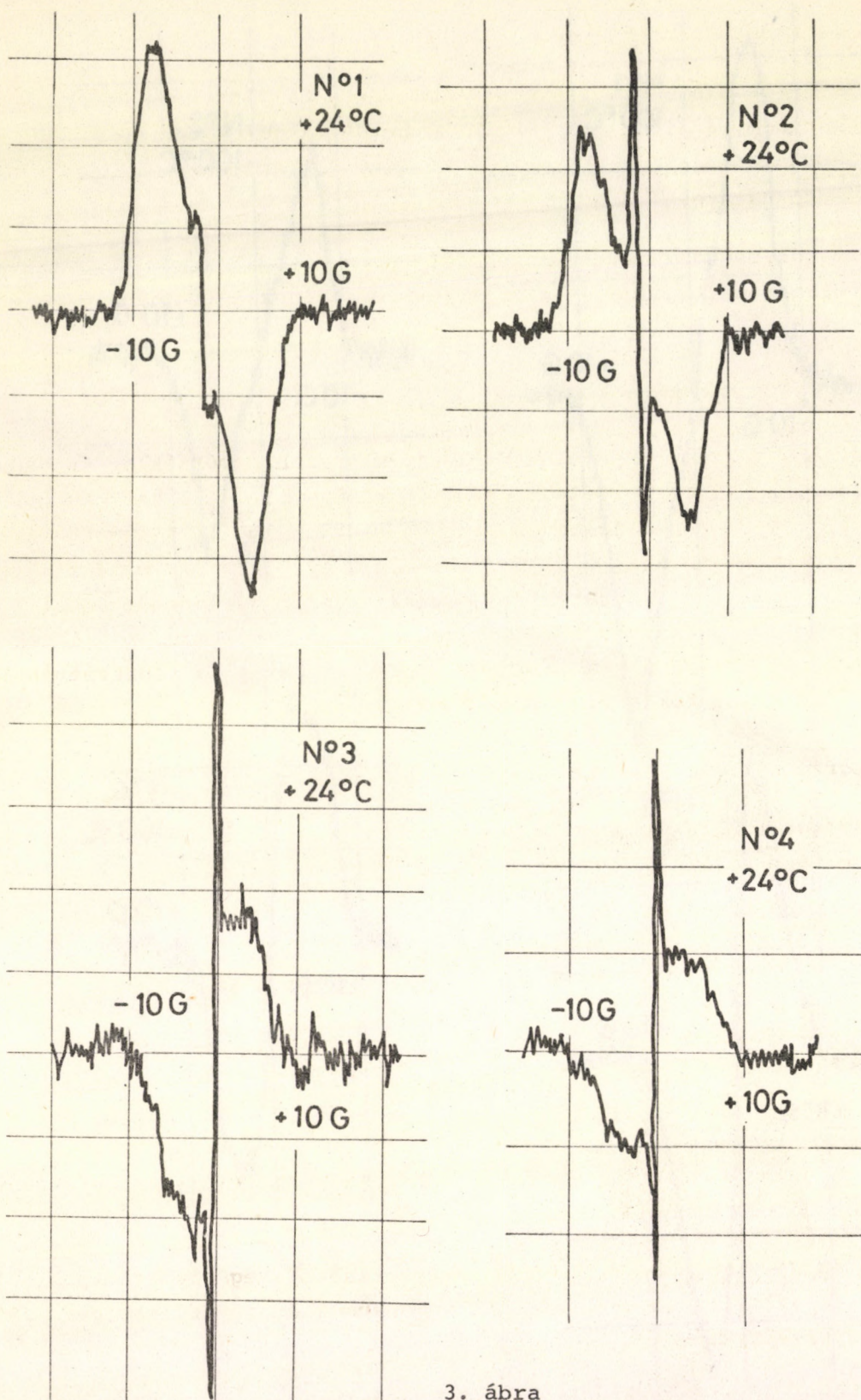
Ezek az értékek lényegében egyeznek Kroon és Holm eredményeivel.

A MÉRÉSI EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

A jelen mérési sorozatot az irodalmi adatok figyelembevételével a következőképpen értékelhetjük:

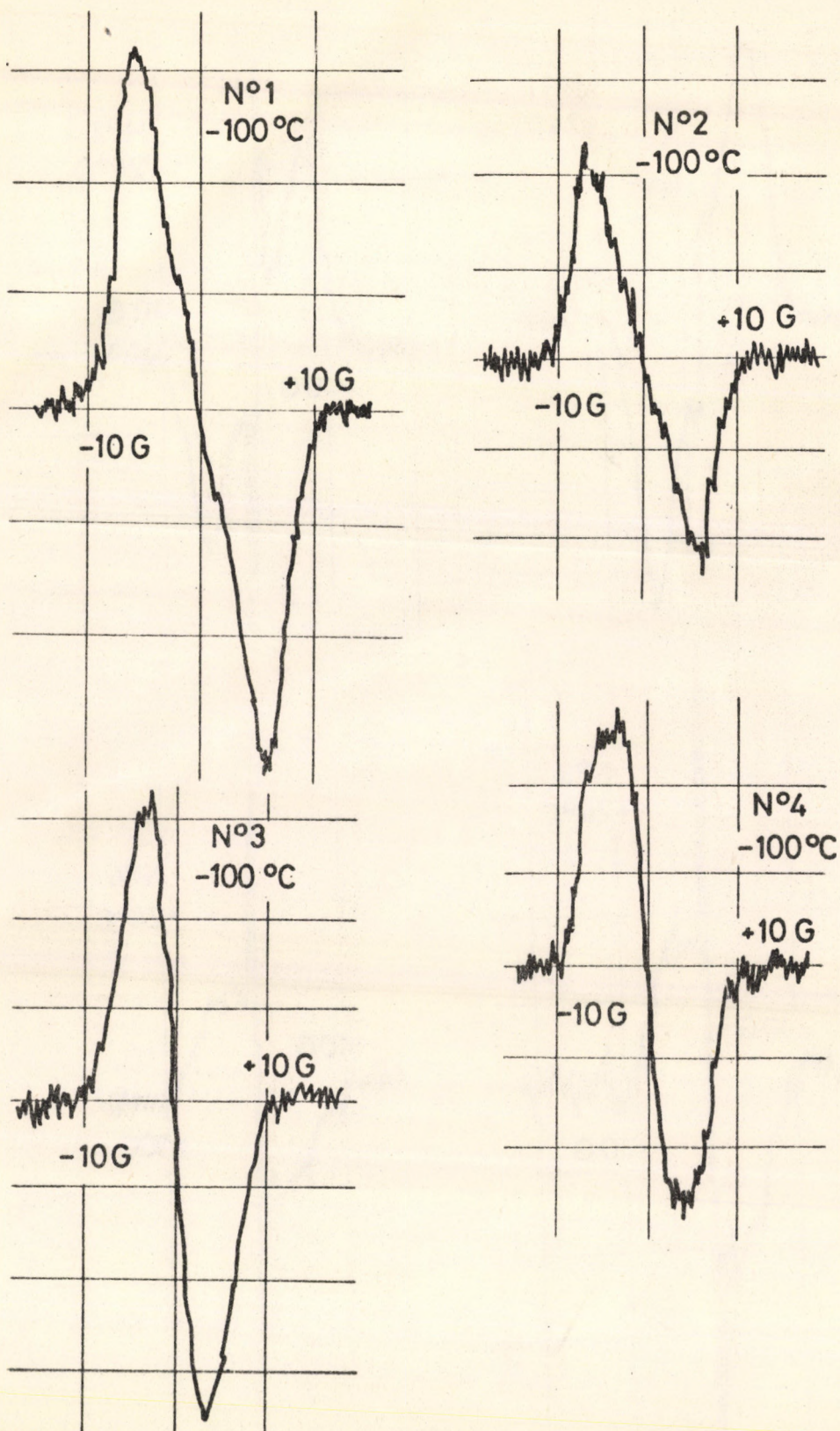
1. Az I. és II. táblázat adatainak összevetéséből megállapíthatjuk, hogy a Kroon és az általunk mért második momentumok és jelszélességek nem egyeznek egymással.

Az eltérés értelmezése csak a Kroon és Holm által vizsgált anyag eredetének és szerkezetének ismeretében volna lehetséges. Mindenesetre az eltérés oka a vizsgált anyagok rácsszerkezetének eltérő rendezettségére



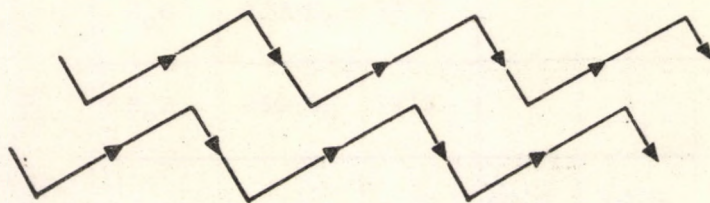
3. ábra

N°1, N°2, N°3, N°4 jelű anyagminták MMR spektruma ^1H magon, szobahőmérsékleten



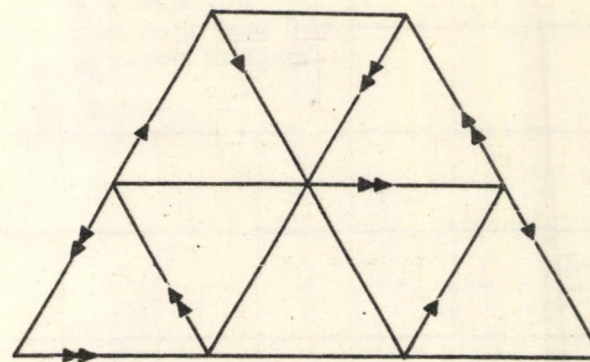
4. ábra

N°1, N°2, N°3, N°4 jelű anyagminták MMR jele -100°C -on ^1H magon



5/a. ábra

Oxigén atomok elhelyezkedése és a hidrogén
kötések iránya gibbsitben. Egy nyíl
felfelé, két nyíl lefelé irányuló kötést
jelent [3]



5/b. ábra

Oxigén atomok láncá böhmitben, közöttük
párhuzamos állású hidrogén kötések
vannak [3]

II. táblázat

Minta sor- száma	Izzítás hőmér- séklete	Víz- vesz- teség %	+ 24 C°		- 30 C°		-50 C°		-80 C°		-100 C°	
			M ₂ [G ²]	δH Gauss	M ₂ [G ²]	δH Gauss	M ₂ [G ²]	δH Gauss	M ₂ [G ²]	δH Gauss	M ₂ [G ²]	δH Gauss
N°1	/110 C°/	-	15,2 ±0,5	11,0 ±0,5	15,1 ±0,6	-	-	-	-	-	17,5 ±0,5	
N°2	215 C°	9,7	15,9 ±0,7	11,4 ±0,5	-	-	-	-	15,7 ±0,5	-	15,1 ±0,7	
N°3	260 C°	26,5	10,4 ±1,0	7,4 ±1,0	10,9 ±1,0	-	11,7 ±1,0	-	-	-	11,9 ±1,0	
N°4	365 C°	28,7	11,6 ±0,4	7,8 ±0,3	-	-	-	-	-	-	12,8 ±0,6	
N°5	520 C°	34,2										
N°6	825 C°	35,0				N°5-től kezdve nem volt NMR jel a H magokon.						
N°7	1000 C°	35 C°										
N°8	1200 C°											

vezethető vissza. A rácsszerkezet rendezettségén itt elsősorban a H atomok elhelyezkedése értendő.

2. Bayer-eljárással előállított /üzemi/ gibbsit második momentuma kisebb az irodalmi értékeknél, ez a körülmény a hidrogén atomok közötti távolság növekedésével magyarázható /zavartabb rácsszerkezet/.
3. A Bayer-gibbsitet, illetve a 200° körül izzított terméket -100° -ra lehűtve nem észleltünk jelentős momentumváltozást. A mért második momentum nem egy nagyobb momentumu gibbsit és esetleges kristályviz keverék momentumainak összegeződéséből származik.
4. A $N^{\circ}-3$ és $N^{\circ}-4$ jelű minták második momentuma jelentősen csökken a $N^{\circ}-2$ minták momentumához képest, ami nagy szerkezeti változásra utal.
5. A szovjet üzemi eredetű böhmitten mért és az irodalomban ismertetett második momentum értékek, valamint a jelszélességek egyezése kielégítő. A $N^{\circ}-3$ minta kezelési hőmérsékletén az irodalmi adatok szerint intenzív böhmítképződés folyik, az ilyenkor keletkező böhmít azonban szerkezetében távol áll a tiszta böhmítnek tekinthető termékektől. A termikus dehidratációval keletkező "böhmít" jelentősen kisebb második momentuma miatt / $N^{\circ}-3$ és $N^{\circ}-4$ minták/ legfeljebb egy erősen zavart rácsszerkezetű böhmitre gondoltunk.

Ehhez a kroon által közölt böhmít szerkezetet figyelembe véve az 5/b. ábrán a cikk-cakos láncban elhelyezkedő H atomok távolságának jelentős megnövekedése szükséges.
6. Az $N^{\circ}1$, $N^{\circ}2$, $N^{\circ}3$ és $N^{\circ}4$ jelű anyagminták PMR jelén a széles jel mellett arra szuperponálódva, egy keskeny jel is látható. Kroon is megfigyelte ezt a keskeny jelet, és adszorbeált víz jelének gondolta. A keskeny jel szélessége a modulációs amplitudó függvénye, csökken a modulációs amplitudó csökkentésével. A jel szobahőmérsékleten mozgást végző vízmolekuláktól származhat. Kérdéses e vízmolekulák eredete. Kroon feltevésével ellentétben nem az adszorbeált víztől származhatnak, mert akkor az $N^{\circ}5$ és a többi anyagmintákban is meg kellett volna figyelni azokat. A jelek -30° -on tűnnek el, ez azt jelenti, hogy az adszorbeált víznél erősebb kötésben vannak jelen, nem kizárt, hogy kristályviz formájában. Megjegyezzük, hogy a 363° hőmérsékleten végzett izzítás után is észlelhetők maradtak a jelek a $N^{\circ}4$ -es mintában /1.1. ábra/.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A szerzők köszönetüket fejezik ki Fekete Istvánnénak, a Fémipari Kutató Intézet tudományos munkatársának az anyagminták elkészítéséért és értékes megjegyzéseiért.

IRODALOM

- [1] Grüner, Gy., Tompa, K., Magy. Kém.Közl., 30 /1968/ 315
- [2] Glemser, O., Nature 183 /1959/ 943
- [3] Kroon, D.J., Nature 183 /1959/ 944
- [4] Holm, C.H., J. Phys. Chem., 62 /1958/ 992
- [5] Grüner, Gy., Tompa, K., KFKI Közl., 16 /1968/ 105
- [6] Laczkó, L., Bauxitok DTG vizsgálata. Doktori értekezés. Veszprémi Egyetem
- [7] Glemser, O., Z. Anorg. Allg. Chem., 306 /1960/ 228
- [8] Busing, W.R., Levig, H.A., Acta Cryst., 11 /1958/ 798
- [9] Tompa, K., Tóth, F., Magy. Fiz. F., 11 /1963/ 177



Kiadja a Központi Fizikai Kutató Intézet
Felelős kiadó: Tompa Kálmán, a KFKI
Szilárdtestfizikai Tudományos Tanácsának
elnöke
Szakmai lektor: Kósa Somogyi István
Példányszám: 135 Törzsszám: 71-5746
Készült a KFKI sokszorosító üzemében,
Budapest
1971. július hó